

**SINTESIS SENYAWA TABIR SURYA TURUNAN BENZOFENON
MELALUI REAKSI PENATAAN ULANG FRIES
DARI SENYAWA *para*-TERSIER-BUTILFENILBENZOAT**

Devi Ratnawati

Universitas Bengkulu, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jl. Raya Kandang Limun Telp (0736)20919 pes. 208 Bengkulu

INTISARI

Telah dilakukan sintesis turunan benzofenon melalui reaksi penataan ulang Fries terhadap *p*-tersier-butilfenilbenzoat dengan menggunakan katalis asam lewis $AlCl_3$. Bahan dasar *p*-tersier-butilfenil benzoat disintesis melalui reaksi esterifikasi *p*-tersier-butilfenol dengan benzoil klorida menggunakan piridin sebagai katalis basa sekaligus sebagai pelarut.

Reaksi esterifikasi *p*-tersier-butilfenol dilakukan dengan melarutkan senyawa tersebut dalam piridin, kemudian penambahan benzoil klorida dilakukan pada suhu $0^{\circ}C$. Esterifikasi *p*-tersier-butilfenol menghasilkan *p*-tersier-butil-fenilbenzoat berbentuk kristal putih yang mempunyai rendemen 98,82% dan titik lebur $77 - 79,4^{\circ}C$. Sedangkan reaksi penataan ulang yang dilakukan pada suhu $131-132^{\circ}C$ selama 5 jam terhadap *p*-tersier-butilfenilbenzoat menggunakan pelarut klorobenzena menghasilkan *o*-dan *p*-hidroksi benzofenon dengan rendemen 37,30% dan 59,20%.

Kata kunci : *p*-tersier-butil-fenilbenzoat

BENZOPHENONE DERIVATIVES SUNSCREEN SYNTHESIS VIA FRIES REARRANGEMENT OF *para*-TERTIER-BUTYLPHENILBENZOATE

Devi Ratnawati

Bengkulu University, Faculty of Mathematic and Science
Jl. Raya Kandang Limun Telp (0736)20919 pes. 208 Bengkulu

ABSTRACT

Benzophenone derivatives was synthesized via Fries rearrangement on *p*-tert-butylphenylbenzoate by the use of AlCl_3 as a Lewis acid catalyst. The reactant *p*-tert-butylphenylbenzoate was synthesized via esterification with benzoil chloride in the presence of pyridine as a base and also as a solvent.

Esterification of *p*-tert-butylphenol was conducted at 0°C by addition of benzoil chloride on a mixture of phenol derivatives in pyridine. Esterification of *p*-tert-butylphenol produced white crystals *p*-tert-butylphenylbenzoate in 98.82% yield and melting point at $77-79.4^\circ\text{C}$. Furthermore, Fries rearrangement of *p*-tert-butylphenylbenzoate in chlorobenzene at $131-132^\circ\text{C}$ for 5 hours gave a brown gel *o*-hidroksi benzophenone and *p*-hidroksi benzophenone in 37.30% and 59.20% yield, respectively.

Keyword : *p*-tert-butylphenylbenzoate, *p*-tert-butylphenol

BAB I

PENDAHULUAN

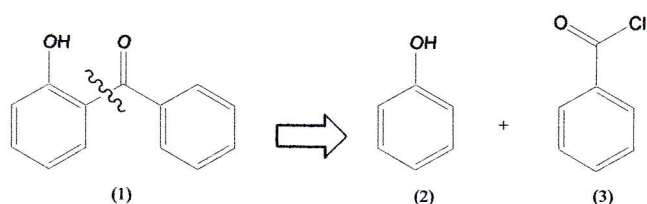
1.1 Latar Belakang

Penggunaan senyawa benzofenon dan turunannya sangat luas dan beragam, hal itu disebabkan oleh manfaat yang begitu besar sehingga kebutuhan akan senyawa tersebut semakin meningkat. Secara umum senyawa turunan benzofenon antara lain digunakan sebagai penyerap sinar ultraviolet, dalam bidang farmasi digunakan sebagai intermediet sintesis senyawa antihistamin dan hipnotik, dan dalam bidang pertanian digunakan sebagai senyawa antara pembuatan pestisida (Anonim 1, 2005).

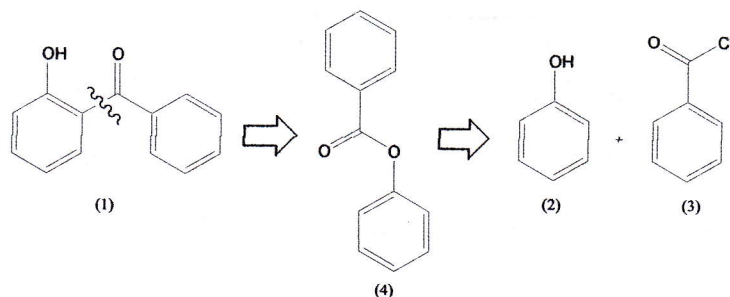
Kemampuan senyawa turunan benzofenon sebagai penyerap sinar UV dimanfaatkan antara lain sebagai fotoinisiator dalam berbagai polimer dan sebagai senyawa tabir surya (*sunscreen*), salah satunya dapat digunakan untuk mencegah sinar ultraviolet merusak bau dan warna pada produk-produk seperti parfum, sabun, dan makanan. Polimer yang mengandung senyawa penyerap sinar UV banyak digunakan oleh industri untuk pengemasan produknya, tanpa senyawa ini maka kemasan produk harus dibuat gelap atau tidak tembus cahaya (Anonim 2, 2005). Sebagai contoh senyawa 2,4-dihidroksi benzofenon digunakan sebagai fotoinisiator pada polistirena, elastomer dan polimetil metakrilat. Senyawa 2-hidroksi-4-metoksi benzofenon digunakan dalam kosmetik, polivinil klorida (PVC), poliester tak jenuh dan poliakrilat, sedangkan 2-hidroksi-4-n-oktosi benzofenon digunakan dalam polipropilena dan polietilena (Anonim 3, 2005).

Mengingat begitu luas manfaat senyawa turunan benzofenon, maka sangat diperlukan untuk dapat menemukan jalur dan metode yang tepat untuk sintesis senyawa turunan benzofenon. Melalui analisis retrosintesis senyawa turunan benzofenon dapat diperoleh melalui dua jalur berikut ini :

Jalur 1 :



Jalur 2 :



Gambar 1. Jalur retrosintesis senyawa benzofenon

Pada jalur pertama senyawa turunan benzofenon (1) dapat diperoleh melalui reaksi asilasi Friedel-Crafts antara senyawa fenol (2) dan benzoil klorida (3). Sudaryanti (1996) telah mensintesis turunan benzofenon yaitu *o*-benzoil metil eugenol melalui asilasi Friedel-Crafts menggunakan benzoil klorida dan katalis AlCl_3 dalam pelarut metilen klorida. Hasil akhir reaksi tersebut mengandung empat produk utama dan 2,3-dimetoksi-5-(4-fenil-1,3-siklobutadienil) benzofenon dihasilkan dengan rendemen sebesar 14,10%. Hasil rendemen tersebut menunjukkan bahwa sintesis turunan benzofenon melalui asilasi Friedel-Crafts langsung ternyata masih kurang baik. Oleh karena itu dicari alternatif prosedur lain yaitu sintesis turunan benzofenon melalui penataan ulang Fries (Jalur 2).

Penataan ulang Fries dapat dilakukan dengan cara reaksi langsung tanpa pelarut (Khanum *et al.* 2003) atau dengan menggunakan pelarut. Pada reaksi penataan ulang Fries diperlukan katalis seperti AlCl_3 yang mampu membentuk kompleks fenil alumunium diklorida sehingga terjadi pelepasan ion asilium (R-C=O^+) yang dapat mengalami penataan ulang pada cincin aromatis.

Dari berbagai penelitian di atas dapat diketahui bahwa untuk mensintesis senyawa turunan aril benzoat dibutuhkan bahan awal dengan karakteristik senyawa fenol. Telah diketahui bahwa banyak ditemukan senyawa fenolik alami seperti asam salisilat, eugenol, dan vanilin yang ketersediaannya melimpah di Indonesia. Senyawa-senyawa yang mengandung gugus fenolik tersebut diharapkan dapat diubah menjadi senyawa yang lebih bermanfaat seperti turunan benzofenon. Permasalahan yang dihadapi adalah senyawa fenolik alami memiliki banyak substituen lain pada cincin aromatis selain gugus $-OH$, sehingga dapat mempengaruhi reaktivitas senyawa fenolik tersebut terhadap penataan ulang Fries. Untuk mengetahui pengaruh gugus-gugus tersebut pada penataan ulang Fries, maka perlu dilakukan kajian terhadap penataan ulang Fries dengan menggunakan model senyawa *p*-tersier-butilfenol yang mempunyai substituen pendorong elektron, yaitu $-C(CH_3)_3$.

I.2 Manfaat Penelitian

Manfaat yang diharapkan dari penelitian ini adalah menemukan cara yang tepat untuk reaksi penataan ulang Fries senyawa *p*-tersier-butilfenilbenzoat sehingga dapat menaikkan rendemen senyawa turunan benzofenon yang akan dibuat.

I.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas, maka tujuan penelitian ini adalah mensintesis senyawa turunan benzofenon melalui reaksi penataan ulang Fries *p*-tersier-butilfenilbenzoat

BAB II

METODE PENELITIAN

II.1 Bahan-bahan yang digunakan

Bahan utama yang digunakan pada penelitian ini adalah : *p*-tersier-butilfenol, aluminium klorida ($AlCl_3$), benzoil klorida, piridin, metanol, HCl 37% (v/v), NaOH, dan

klorobenzena. Semua bahan tersebut memiliki p.a grade dari Merck, sedangkan akuades berasal dari Laboratorium Kimia Analitik FMIPA UGM.

II.2 Alat yang digunakan

Satu set alat refluk, penyaring Buchner, satu set alat evaporator Buchii tipe R-124, alat timbang elektrik (Libror EB-330 Shimadzu), alat penentu titik lebur Buchi 530, alat-alat gelas laboratorium, lampu UV Camag-Cabinet II 254 nm, spektrofotometer Inframerah (FTIR, Shimadzu-8201 PC), spektrometer Resonansi Magnetik Inti (^1H -NMR, Jeol JNM-MY60) dan Kromatografi Gas-Spektrometer Massa (GC-MS, Shimadzu QP-5000).

II.3 Metode Penelitian

II.3.1 Reaksi Esterifikasi

Ke dalam labu leher tiga 100 mL, dimasukkan 0,38 g (3 mmol) *p*-tersier-butilfenol dan 20 mL piridin. Campuran diaduk dengan pengaduk magnet sampai *p*-klorofenol larut sempurna. Kemudian ke dalam larutan ditambahkan 2,33 mL (20 mmol) benzoil klorida secara bertetes-tetes sambil terus diaduk. Campuran ini diaduk selama 1,5 jam dengan penangas es pada suhu 0°C , lalu campuran didinginkan pada suhu kamar. Penambahan HCl 5% (v/v) secara bertetes-tetes dilakukan sampai semua padatan larut. Akuades ditambahkan sedikit demi sedikit sambil terus diaduk sampai terbentuk endapan putih. Padatan disaring dan dicuci 2 x 25 mL NaOH 5% (b/v). Produk dikeringkan dengan cara diangin-anginkan pada suhu kamar, kemudian dianalisis menggunakan spektrometer IR, GC-MS, dan ^1H -NMR.

II.3.2 Reaksi penataan ulang *p*-tersier-butilfenilbenzoat dengan pelarut klorobenzena

Ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan silika gel dimasukkan 0,51 g (2 mmol) *p*-tersier-butilfenil benzoat dan 10 mL klorobenzena. Campuran diaduk sampai semua padatan larut. Ke dalam campuran ditambahkan 0,80 g (6 mmol) AlCl_3 anhidrat sambil terus diaduk. Campuran diaduk pada suhu 131°C selama 5 jam dengan menggunakan penangas

minyak. Pemurnian produk dilakukan dengan cara yang sama dengan prosedur III.3.2.1.

Residu dianalisis menggunakan spektrometer IR dan GC-MS.

BAB III

HASIL DAN PEMBAHASAN

III.1 Reaksi esterifikasi *p*-tersier-butilfenol dan benzoil klorida dengan katalis piridin

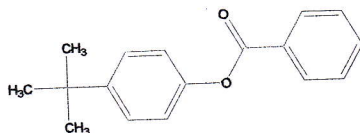
Hasil yang diperoleh dari reaksi esterifikasi *p*-tersier-butilfenol dan benzoil klorida adalah *p*-tersier-butilfenilbenzoat yang berbentuk kristal putih dengan berat 2,51 g dan titik lebur 77 – 79,4°C.

Spektrum IR hasil analisis menunjukkan adanya serapan oleh adanya gugus –CO pada daerah sekitar 1700 cm⁻¹ dan hilangnya serapan di daerah sekitar 3400 cm⁻¹ yakni gugus –OH mengindikasikan bahwa reaksi esterifikasi telah berlangsung.

Analisis menggunakan ¹H-NMR memberikan tiga puncak utama yang menunjukkan adanya 3 jenis proton, yaitu proton A, B, dan C yang mempunyai pergeseran kimia yang berbeda. Proton A dengan kenampakan doublet pada $\delta = 8,2$ ppm dengan hasil integrasi setara dengan 2 atom H diperkirakan berasal dari atom H pada cincin yang berposisi *orto* dengan gugus karbonil. Atom H yang berposisi *orto* dengan gugus karbonil menjadi kurang terlindungi (*deshielding*) akibat adanya atom O yang bersifat elektronegatif, sehingga kerapatan elektron disekitar atom H menjadi berkurang. Akibatnya serapan akan muncul pada daerah pergeseran kimia yang lebih tinggi. Puncak B dengan kenampakan multiplet pada $\delta = 7,0 - 7,6$ ppm dengan hasil integrasi setara dengan 7 atom H, 3 atom H diperkirakan berasal dari atom H yang berposisi *meta* dan *para* dari gugus karbonil, dan 4 atom H yang berasal dari cincin benzena gugus samping ester. Puncak C singlet pada $\delta = 1,25$ ppm dengan hasil integrasi setara dengan 9 atom H dari –C(CH₃)₃. Sembilan proton tersebut ekuivalen satu sama lain dan mengalami perlindungan (*shielding*), sehingga serapan proton tersebut mendekati TMS.

Analisis dengan menggunakan GC-MS menunjukkan satu puncak dengan t_R 16,00 menit. Pada spektrum tersebut terdapat fragmen pada m/z 254 yang merupakan ion molekuler dan sesuai dengan berat molekul *p*-tersier-butilfenilbenzoat dimana pola fragmentasi menghasilkan harga m/z 254, 239, 134, 105, 91, 77, 65 dan 51. Karakteristik dari senyawa aromatik yaitu terjadinya pemecahan dengan melepaskan gugus R sebagai radikal netral dan menghasilkan kation benzoil (m/z 105) yang merupakan puncak dasar, kemudian terjadi pemutusan ikatan α terhadap cincin membentuk kation fenil (m/z 77) dan dilanjutkan dengan lepasnya C_2H_2 (asetilen) menghasilkan kation dengan m/z 51.

Berdasarkan analisis menggunakan spektrometer IR, 1H -NMR dan GC-MS dapat disimpulkan bahwa senyawa hasil sintesis adalah *p*-tersier-butilfenilbenzoat dengan rendemen 98,82% yang mempunyai struktur seperti pada Gambar 4.



Gambar 4. Struktur *p*-tersier-butilfenilbenzoat

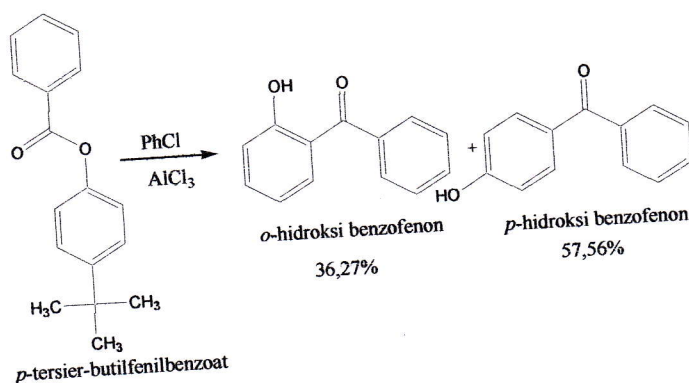
III.2 Reaksi penataan ulang *p*-tersier-butilfenilbenzoat dengan pelarut klorobenzena

Penggunaan pelarut klorobenzena pada reaksi penataan ulang Fries *p*-tersier-butilfenilbenzoat menghasilkan gel coklat dengan berat 0,32 g. Spektrum IR hasil analisis menunjukkan adanya serapan oleh gugus $-CO$ keton pada daerah $1631,7\text{ cm}^{-1}$ dan adanya serapan gugus $-OH$ pada daerah $3328,9\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan bahwa reaksi penataan ulang telah berhasil dilakukan.

Berdasarkan hasil analisis menggunakan GC-MS terdapat dua produk utama hasil reaksi penataan ulang *p*-tersier-butilfenilbenzoat dengan pelarut klorobenzena, yaitu puncak 1 dan 3. Spektrum massa pada t_R 12,417 menit dengan m/z 197 diduga berasal dari *o*-hidroksibenzofenon dengan rendemen 37,30%. Sedangkan spektrum massa pada t_R 15,717

menit dengan m/z 198 menunjukkan ion molekuler sesuai dengan berat molekul *p*-hidroksibenzofenon dengan rendemen yang dihasilkan adalah 59,20%.

Penggunaan klorobenzena sebagai pelarut dan $AlCl_3$ anhidrat sebagai katalis ternyata menyebabkan terjadinya dealkilasi gugus $-C(CH_3)_3$. Proses dealkilasi kemungkinan disebabkan penggunaan $AlCl_3$ yang berlebih, sehingga $AlCl_3$ selain membentuk kompleks *p*-tersier-butil aluminium diklorida juga mendealkilasi gugus $-C(CH_3)_3$.



Hasil reaksi penataan ulang Fries secara tidak langsung (melalui reaksi esterifikasi terlebih dahulu) ternyata dapat meningkatkan rendemen turunan senyawa benzofenon daripada reaksi penataan ulang Fries secara langsung (Asilasi Friedel-Crafts). Hal ini disebabkan karena pada proses penataan ulang Fries secara langsung, maka gugus asil akan lebih mudah tertarik oleh gugus fenil membentuk senyawa ester daripada bereaksi dengan posisi orto dari gugus fenol yang mempunyai halangan sterik lebih besar sehingga mengakibatkan rendahnya rendemen senyawa turunan benzofenon yang dihasilkan.

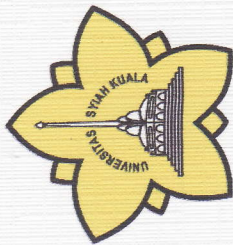
BAB IV KESIMPULAN

1. Reaksi esterifikasi *p*-tersierbutilfenol dan benzoil klorida menghasilkan *p*-tersier-butilfenilbenzoat yang berbentuk kristal putih dengan titik lebur $77 - 79,4^\circ\text{C}$ dengan berat 2,51 g dan rendemen 98,82%.
2. Penggunaan pelarut klorobenzena pada reaksi penataan ulang Fries *p*-tersier-butilfenilbenzoat menghasilkan *o*-hidroksibenzofenon dengan rendemen 37,30% dan *p*-hidroksibenzofenon dengan rendemen 59,20%.

3. Penggunaan klorobenzena sebagai pelarut dan AlCl_3 anhidrat sebagai katalis ternyata menyebabkan terjadinya dealkilasi gugus $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$.
4. Reaksi penataan ulang Fries secara tidak langsung (melalui reaksi esterifikasi) ternyata dapat meningkatkan rendemen turunan senyawa benzofenon daripada reaksi penataan ulang Fries secara langsung (Asilasi Friedel-Crafts).

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim 1, 2005, *Benzophenone*, <http://www.sicol.cpm/benzophenone.htm>, 3 Juni 2005.
- Anonim 2, 2005, *Benzophenone*, <http://www.sci-toys.com/ingredients/benzophenone/html>, 3 Juni 2005.
- Anonim 3, 2005. *Eversorb* 10, 11, 12 <http://www.everlightusa.com/product/uva/pro-sc-bp-e/htm>, 3 Juni 2005.
- Khanum, S. A., Shashikanth, S., dan Sudha, B.S., 2003, A Facile Synthesis and Antimicrobial of 3-(2-Aroylaryloxy)methyl-5-Mercapto-4-Phenyl-4H-1,2,4-Triazole and 2-(2-Aroylaryloxymethyl-5-N-Phenylamino-1,3,4-Thiazole Analogues, *J. Science Asia.*, 29, 383-392.
- Sudaryanti, 1996, *Mempelajari reaksi antara metil eugenol dan benzoil klorida dengan katalis AlCl_3* , Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta.

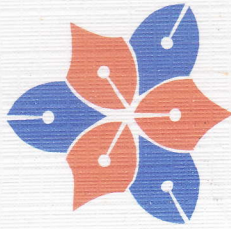


Universitas Syiah Kuala

SERTIFIKAT

Badan Kerjasama Perguruan Tinggi Negeri Wilayah Barat
(BKS PTN-B) Bidang Ilmu MIPA

Memberikan Penghargaan Kepada



BKS PTN BARAT
Bidang Ilmu MIPA

Dewi Ratnawati

Sebagai Pemakalah

Pada Acara :

SEMINAR NASIONAL DAN RAPAT TAHUNAN BIDANG ILMU MIPA

*Tema: Aktualisasi Penelitian Bidang Sains Untuk Optimalisasi Potensi
Sumber Daya Alam Bagi Peningkatan Ekonomi Masyarakat*

Di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Syiah Kuala
Banda Aceh, Tanggal 4-5 Mei 2009

Banda Aceh, 5 Mei 2009
Ketua Panitia,

BKS PTN Barat
Koordinator Bidang Ilmu MIPA,



Dr. Mustanir, M.Sc
NIP. 132059312

[Signature]
Dr. Syahrur Nūr Madjid, M.Si
NIP. 132090408

B₈